

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329720 A**

(43) Date of publication of application: **29.11.94**

(51) Int. Cl

C08F 8/24

(21) Application number: **05122856**

(71) Applicant: **KAO CORP**

(22) Date of filing: **25.05.93**

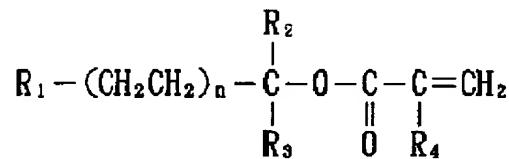
(72) Inventor: **ITO KOJI
NAKAMURA GENICHI
AMIYA TSUYOSHI**

**(54) POLYETHYLENE MACROMONOMER AND ITS
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce, in a high yield, a new high-purity polyethylene macromonomer which has a terminal (meth)acryloyl group and can be copolymerized with another vinyl monomer to give a comb-type graft polymer suitable as a polymer blend compatibilizer, a surface modifier, etc.

CONSTITUTION: Ethylene is subjected to living polymn. using a 1-6C linear or branched alkyl lithium/tert. diamine initiator, reacted with a specific carbonyl compd. or oxidized with oxygen, and reacted with a (meth)acrylic acid halide to give a polyethylene macromonomer of the formula (wherein R₁ is a 1-6C linear or branched satd. hydrocarbon group; R₂ and R₃ are each H or a 1-18C aliph. or arom. hydrocarbon group provided R₁, R₂, and R₃ are the same or different from each other; R₄ is H or methyl; and n is an integer of 10-1,000).



COPYRIGHT: (C)1994,JPO

特許協力条約

PCT

E P



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	R 3 9 7, MS - 1 2 9	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/2.20) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号	PCT/JP99/00979	国際出願日 (日.月.年)	01.03.99
優先日 (日.月.年)	27.02.98		
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表

この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. 発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁸ C08F8/14, 12/08, 20/10, 290/04, C08L25/06,
 C08L31/02, C08F2/48, C09D125/06, C09D131/02, C09J125/06,
 C09J131/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1⁸ C08F8/14, 12/08, 20/10, 290/04, C08L25/06,
 C08L31/02, C08F2/48, C09D125/06, C09D131/02, C09J125/06,
 C09J131/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-329720, A (花王株式会社), 29. 11月. 1 994 (29. 11. 94), 特許請求の範囲, 第3頁, 第4欄, 第42行—第5頁, 第7欄, 第13行 (ファミリー無し)	1-3, 7, 11-16
A	JP, 49-52851, A (日本ゼオン株式会社), 22. 5 月. 1974 (22. 05. 74), 特許請求の範囲 (ファミリ ー無し)	4-6, 8-10, 17-34
A	JP, 49-51388, A (日本ゼオン株式会社), 18. 5 月. 1974 (18. 05. 74), 特許請求の範囲 (ファミリ ー無し)	1-3
		1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 99

国際調査報告の発送日

08.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

印 4 J 8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6832



特許公報

正本

(昭和47年)

昭和47年9月20日

特許庁長官 三宅幸次

1. 発明の名称

ブタジエン樹脂の製法

2. 発明者

住所 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
氏名 夏柳伊男 (他1名)

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
名称 日本ゼオン株式会社
代表者 島村道康

4. 送付書類の目録

明細書 1通
図面原本 1通

5. 前記以外の発明者

住所 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
氏名 深井信雄

明細書

1. [発明の名称]

ブタジエン樹脂の製法

2. [特許請求の範囲]

ポリブタジエン又はブタジエンと他の共重合性オレフィン単量体との共重合体であつて、当該平均分子量が500万至20000の範囲であり、当重合体鎖のブタジエン単位の50%以上が1,2-結合から成り、当重合体鎖の少なくとも一方の末端にアクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基 ($\text{CH}_2 = \text{CRCOO}-$ 基、Rは水素あるいはメチル) 又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基 ($\text{CH}_2 = \text{CRCOCH}_3-$ 基、Rは水素あるいはメチル) を有し且つはベンゼン可溶であるものを、有機過酸化物の存在下で硬化することを特徴とするブタジエン樹脂の製法。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は、低分子量1,2-ポリブタジエン又はブタジエン共重合体を有機過酸化物によって硬化することを特徴とするブタジエン樹脂の製法。

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑮ 特開昭 49-52851

⑯ 公開日 昭49.(1974)5.22

⑰ 特願昭 47-94324

⑱ 出願日 昭47.(1972)9.20

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑯ 日本分類

6847 48
7178 45250C 11Z
260F 11

するブタジエン樹脂の製法に関し、殊に直合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を有するブタジエン直合体を用いることを特徴とするものである。

從来からアルカリ金属化合物を用いるアニオン重合については数多くの研究がなされており、数平均分子量500万至20000の低分子量(場合によつては液状)で重合体鎖のブタジエン単位の50%以上が1,2-結合から成るブタジエン重合体は既に市販されている。アルカリ金属化合物による重合体は、活性な重合体末端を有する点で、所謂テーグラー試験器による重合体とその性質を異にしており、その反応性を利用していろいろな変性方法が提案されてきた。例えば、炭酸ガスと反応させて重合体の末端にカルボキシル基を導入する方法(特公昭36-542号)やアルキレンオキシドと反応させることによつて末端に水酸基を導入する方法(米国特許3,055,952号)などがその代表的な例である。又これらのブタジエン重合体を有機過酸化物に依つて硬化することも公

知である。例えば数平均分子量 100~24000、ビニル含量 80% 以上のブタジエン重合体を過酸化物で硬化する方法(特公昭 44-27469)、カルボキシル基又は酸無水物基を含有する同様の変成ブタジエン重合体を硬化する方法(特公昭 45-59182)、同様のブタジエン重合体とアクリル酸エステル/フマール酸エステルブレンドとの混合物を過酸化物で硬化するポリブタジエン樹脂の製法(特公昭 46-52419)等がある。

しかしこれら公知の硬化方法に従つて得られた樹脂は、尚硬化が充分といえず、その硬度、耐衝撃性に於いて劣る欠点があつた。

本発明は、従つて、硬度及び耐衝撃性の優れた硬化ブタジエン重合体樹脂を得ることを目的としており、更に本発明は常温に於いても容易に硬化する変成されたブタジエン重合体材料を使用することを要旨としている。

本発明の常温に於いても容易に硬化可能で、硬度及び耐衝撃性の優れたブタジエン樹脂を得ることは、ポリブタジエン又はブタジエンと他の共重

合性オレフィン系单量体との共重合体であつて、数平均分子量が 500 乃至 20000 の範囲であり、重合体鎖のブタジエン単位の 50% 以上が 1,2-結合から成り、重合体鎖の少なくとも一方の末端にアクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基 ($\text{CH}_2 = \text{CRCOO}-\text{基}$, R は水素あるいはメチル) 又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基 ($\text{CH}_2 = \text{CRCOS}-\text{基}$, R は水素あるいはメチル) を有し且つはベンゼン可溶であるものを、有機過酸化物の存在下で硬化することによつて達成される。本発明方法に従うことにより硬度及び耐衝撃性の優れた硬化物が得られるという理由は明らかでないが、ブタジエン重合体中ラジカル反応性の高い(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基が重合体鎖末端に存在するために、硬化の際重合体鎖末端が優先的に架橋反応に関与する結果、硬化物の物性が向上するものと推定される。

本発明方法に使用される変成ポリブタジエン又はブタジエン系重合体は、先づ例えは一般にアニ

オン重合に於いて公知であるアルカリ金属又はアルカリ金属の有機化合物を触媒として用い、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの活性アミオン末端を破壊しない公知の活性遮蔽を用いて、-80~150°C、好ましくは-20~80°C の温度範囲で実施される。触媒(開始剤)の使用量は、所望する重合体の分子量によつて適宜選択することができ、单量体のモル数とアルカリ金属の原子数との比によつて決定される。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムのいずれをも使用できるが、リチウムまたはナトリウムがより一般に使用される。また、アルカリ金属の有機化合物は一般式 M_nR (式中、R は脂肪族、脂環族または芳香族残基であり、M はアルカリ金属原子であり、n は 1~4 の整数である) で表わされるものであつて、有機リチウム化合物または有機ナトリウム化合物が通常使用される。しかし、これらに限定されることはなく、例えばリチウムジアルキルアミドのような化合物を使用することもできる。

このポリブタジエン又はブタジエンと他の共重合性オレフィン系单量体との共重合体は、数平均分子量 500 から 20000 の範囲のものであり、500 未満では硬化物の物性が低下し、一方 20000 を越えると、重合体は固体乃至半固体であり、作業性が悪く且つ該末端官能基の活性効果が低下する。又この重合体鎖中のブタジエン単位の 50% 以上が 1,2-結合(ビニル結合)から成るもので、1,2-結合量 50% 未満では硬化物物性の良いものが得られない。ここでブタジエン共重合体とは、重合体鎖中のブタジエン単位部分が 50% 以上共重合されているもので、ブタジエンに共重合される共重合性オレフィン系单量体としては、ステレン、 α -メチルステレン、イソブレン、1,3-ベンツジエン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等が挙げられる。

本発明方法に於いて用いられる変成ブタジエン重合体は、更に以下のようにして得られる。即ちアニオン重合によつて生成する活性末端を有する重合体とアルキレンオキシドまたはアルキレンス

ルフイドとを先ず反応せしめて、酸素陰イオンまたはイオウ陰イオンの導入された重合体を製造し、次いで、アクリル酸クロリド、メタアクリル酸クロリド又はアクリル酸プロマイド等と反応させ、重合体末端と酸ヘライド基との反応によつて、末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を含有する重合体が生成する。使用されるアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、ステレンオキシド、アリルクリシジルエーテルなどの如き炭素原子数2~20個を有する化合物が挙げられるが、特にこれらに制限されることはない。しかし、エピクロルヒドリンやエピブロムヒドリンの如きハログン原子を含有するアルキレンオキシドを使用すると重合体の末端が一部しか酸素陰イオンを形成せず、好ましくない。また、アルキレンスルフイドの例としては、エチレンスルフイド、プロピレンスルフイド、ブタジエンモノスル

るブタジエン重合体はグル化しないベンゼン可溶なものでなければならない。

本発明方法において用いられる有機過酸化物としては、代表的なものとして例えばベンゾイルペーオキシド、メチルエチルケトンペーオキシド、ジクミルペーオキシド、ジブチルペーオキシド、グリセリンヒドロペーオキシド、カブリロイルペーオキシド、ラウロイルペーオキシド、ブチルヒドロペーオキシド等が挙げられる。これらは、重合体に対し0.1乃至1.0重量%好ましくは1乃至5重量%使用される。

本発明において有機過酸化物の存在下に行なわれる硬化方法は、前記のポリブタジエン又はブタジエンコポリマーに上の有機過酸化物を混合した後するものである。更に硬化促進剤を併用すれば常温に於いても硬化することができる。硬化の際通常のポリブタジエン樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、アルキド樹脂などの他の熱硬化性樹脂を混合使用することができる。エチレン系不飽和單量体(例えば、ステレン、ヨーメチルステレン、

フイドなど、前記アルキレンオキシドに対応する化合物が挙げられる。

生成した重合体とアルキレンオキシドまたはアルキレンスルフイドとの反応並びに(メタ)アクリル酸ヘライドとの反応は、重合溶液に使用される媒体内で、-80~150°Cの温度で実施される。

又一方ポリブタジエン或いはコポリマーであつて、他の方法でヒドロキシル基が導入され、少なくとも一つの重合体鎖末端にヒドロキシル基を有するものに、上記のアクリル酸ヘライド又はメタアクリル酸ヘライドを、アミン化合物(例えばトリエチルアミン、ジメチルアニリン、ビリジン等)の存在下で反応させることによつても合成される。

しかし予め重合体の末端に酸素陰イオン又はイオウ陰イオンを形成することなくアクリル酸ヘライド又はメタアクリル酸ヘライドと反応させる場合は、重合体の活性量がテトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、熱ベンゼンに不溶のゲル状重合体に変化する。本発明方法に於いて用いられ

ビニルトルエン、メチルメタアクリレート、ジビニルベンゼン等)や、可塑剤(ジアリルフタリート、エチルマリエート等)を稀釈剤として混合することもできる。更に有機或いは無機充填剤又は補強剤を混合使用することも可能であり、これらとしては例えばポリエチレン、ポリスチレン、木粉、タルク、カオリン、石綿、ガラス補強剤などが挙げられる。

有機過酸化物による硬化の際、硬化促進剤としては例えばリノレイン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸錫、ナフテン酸亜鉛などのカルボン酸金属塩類、例えばジメチルアニリンなどのアミン化合物を併用することができる。

以下実施例によつて本発明を更に詳しく説明する。

開昭49-52851 (4)

及び 1,2-結合 74% で、GPC 測定より求めた数平均分子量は 4,200 であつた。尚対比のために官能基のないブタジエン-モノマー(重合体 (II)、1,4-結合 24%、1,2-結合 74%、数平均分子量 4,100) 及び両末端ヒドロキシルポリブタジエン(重合体 (III)、1,4-結合 29%、1,2-結合 71%、数平均分子量 4,200) を合成した。

これらの重合体 (I)、(II) 及び (III) にジクミルペーオキシドを所定量添加し船プレスにより加熱硬化を試みた。硬化条件及び硬化物の物性試験結果を表 1 に示す。

実施例 1

予め完全に脱気乾燥した後、還素を流した 1.5 容量ガラス製反応容器に、 α -ヘキサン 54.0 g 及びベンゼン 6.0 g を入れクリチオイソブレンダイマーの 0.5 モル/各ベンゼン溶液 5.0 mL を添加し、2.0% にて攪拌しながらジエチレントリカルブメチルエーテル 2 mL を添加した。30 分后重合反応は完結し末端にリテウム原子を有するブタジエン重合体を与える。微しく攪拌しながらこの系にエチレンオキシドの 2.0 重量%、 α -ヘキサン溶液 1.0 mL を添加しそのまま 30 分室温にて放置した。この系にアクリル酸クロライドの 0.5 モル/各ベンゼン溶液を室温にて 4.0 mL 添加し 2 時間攪拌を続けた。淡黄色の乳濁液を与える。

この反応系を大量のメタノールに投入し表面洗浄後真露にて減圧乾燥した。黄色の液状重合体 (I) が得られた。

重合体 (I) の赤外スペクトルを測定した結果 1740 cm^{-1} にエステル結合の $\gamma_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ に基づく強い吸収が観測された。又ミクロ構造は 1,4-結合 2.6%

表 1

実験番号	本発明			対比例		
	1	2	3	1	2	3
重合体の組成	重合体 (I)	重合体 (II)	重合体 (III)	重合体 (I)	重合体 (II)	重合体 (III)
重合体、重量部	100	100	100	100	100	100
ジクミルペーオキシド、重量部	5	5	5	1	1	1
硬化 強度 (D)	1.70	1.70	1.70	重強	重強	重強
硬化時間 (分)	30	30	30	3	3	3
硬化圧力 (kg/cm ²)	10	10	10	重強	重強	重強
ナフタキニ酸 (Mスケール)	1.05	0.95	0.91	重強	重強	重強
耐熱性*	0.72	0.81	0.28	耐熱性好	耐熱性好	耐熱性好

* ダイシスメートル耐熱試験機 耐熱度/分

表 2

実験番号	本発明			対比例		
	1	2	3	1	2	3
重合体の組成	重合体 (I)	重合体 (II)	重合体 (III)	重合体 (I)	重合体 (II)	重合体 (III)
重合体、重量部	100	100	100	100	100	100
ジクミルペーオキシド、重量部	1	1	1	1	1	1
ナフタシン酸コバルト、重量部	1	1	1	1	1	1
硬化 強度	重強	重強	重強	重強	重強	重強
硬化時間 (時間)	3	3	3	3	3	3
硬化グレー D	62	耐化セア	耐化セア	耐化セア	耐化セア	耐化セア

表 2 の結果から本発明の変成ブタジエン重合体は、室温にても容易に硬化物を与えることが解かる。

実施例 2

実施例 1 で合成した重合体 (I)、(II) 及び (III) に、メチルエチルケトンペーオキシド及びナフタシン酸コバルトを所定量混合し室温にて硬化を試みた。硬化条件及び硬化物の物性試験結果を表 2 に示す。

特許出願人 日本ゼオン株式会社



特許公報

正本

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

昭和47年9月14日

特許庁長官 三宅幸夫 氏

1 発明の名称

新規な重合体の製造方法

2 発明者

住所 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1

氏名 渡井裕海 (他1名)

3 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

名称 日本ゼオン株式会社

代表者 島村道義



4 送付書類の目録

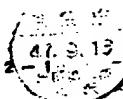
明細書 1通

摘要圖本 1通

5 前記以外の発明者

住所 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1

氏名 夏藤裕男



明細書

1 (発明の名称)

新規な重合体の製造方法

2 (特許請求の範囲)

アルカリ金属又はその有機化合物触媒を用いて共役ジオレフインもしくはそれとビニル芳香族化合物との混合物を重合することによつて得られた末端活性重合体又は共重合体に、(i)アルキレンオキシド又はアルキレンスルフィドを反応せしめ、更に由アクリル酸ハライド又はメタアクリル酸ハライドを反応せしめることを特徴とする重合体或末端にアクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2-\text{CRCOO}-\text{基}$ 、Rは水素又はメチル)又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基($\text{CH}_2-\text{CRCOS}-\text{基}$ 、Rは水素又はメチル)を含有する新規な重合体の製造方法。

3 (発明の詳細な説明)

本発明は、アルカリ金属もしくは有機アルカリ金属化合物を触媒として用いアниオン重合によつ

⑪特開昭 49-51383

⑫公開日 昭49.(1974)5.18

⑬特願昭 47-92015

⑭出願日 昭47.(1972)9.14

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

⑮日本分類

665345

263F/16

716045

265H/1

716045

265H02

て得られた共役ジオレフイン重合体もしくは共役ジオレフインとビニル芳香族化合物との共重合体を変成する方法であつて、アクリロイルオキシあるいはメタアクリロイルオキシ基($\text{CH}_2-\text{CRCOO}-\text{基}$ 、Rは水素又はメチル)又はアクリロイルチオあるいはメタアクリロイルチオ基($\text{CH}_2-\text{CRCOS}-\text{基}$ 、Rは水素又はメチル)を含有する新規な重合体の製造方法に関する。

従来からアルカリ金属化合物を用いるアニオン重合については数多くの研究がなされており、リチウム化合物によつて得られるポリブタジエン、ポリイソブレン及びブタジエン-ステレン共重合体やナトリウム化合物によつて得られるポリブタジエンなどが既に市販されている。アルカリ金属化合物による重合体は、活性な重合体末端を有する点で、所謂テーグラー-温触媒による重合体とその性質を異にしており、その反応性を利用していろいろな変性方法が提案されてきた。例えば、炭酸ガスと反応させて重合体の末端にカルボキシル基を入する方法(特公昭58-342号)やア

ルキレンオキシドと反応させることによつて末端に水酸基を導入する方法(米国特許5055952号)などがその代表的な例である。

本発明の目的は、重合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を含有する実質的にゲルを含まない新規な重合体の製造方法を提供するものであり、この目的は、アルカリ金属又はアルカリ金属の有機化合物を開始剤(触媒)として使用して、共役ジオレフインあるいはそれとビニル芳香族化合物の混合物を重合することによつて得られた末端活性重合体又は共重合体に、(i)アルキレンオキシド又はアルキレンスルフライドを反応させ、末端活性重合体の活性炭素末端イオンを酸素陰イオン又はイオウ陰イオンに変えた後、更に(ii)これにアクリル酸ハライドあるいはメタクリル酸ハライドを反応せしめることによつて達成される。ここで使用される活性重合体は、不活された重合体をアルカリ金属あるいは有機アルカリ金属化合物でメタル化することによつても得られる。

本発明方法に換えて、アニオン重合によつて得

られた活性重合体そのままで、即ち活性重合体の末端に酸素陰イオン又はイオウ陰イオンを形成せしめずに直接(メタ)アクリル酸ハライドを反応させると重合体の性質(分子量が溶剤(例えばナトリヒドロフラン、トルエン、ベンゼン)に不溶のゲル状重合体に変化する。

本発明において使用される触媒は一般のアニオン重合に用いられている公知のものであつて、アルカリ金属またはアルカリ金属の有機化合物である。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムのいずれをも使用できるが、リチウムまたはナトリウムがより一般に使用される。また、アルカリ金属の有機化合物は一般式 $M\alpha R$ (式中、Rは脂肪族、脂環族または芳香族残基であり、Mはアルカリ金属原子であり、αは1~4の整数である)で表わされるものであつて、有機リチウム化合物または有機ナトリウム化合物が通常使用される。しかし、これらに限定されることはなく、例えばリチウムジアルキルアミドのような化合物を使用すること

もできる。

この触媒によつて製造される重合体は、共役ジオレフインの重合体もしくは共重合体であり、单量体としてブタジエン、イソブレン、1,5-ベンタジエンの如き炭素数4~6個を有する共役ジオレフイン及びステレン、 α -メチルステレンの如きビニル置換芳香族化合物が使用される。

共役ジオレフインを共重合する場合には、单量体の比率を適当に選択すればよく、共役ジオレフインとビニル置換芳香族化合物とを共重合する場合には、後者の比率が50重量%以下で用いられるのが通常である。また、共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよく、共役ジオレフイン単独重合体でもミクロ構造の異なるブロック共重合体とすることができます。このようにして得られる重合体は、例えば分子量500程度の液状重合体から分子量1000000以上の高分子量重合体までを包含するが、末端反応性を利用してためには分子量20000以下の重合体が好ましい。

重合は、ベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどの活性アニオン末端を破壊しない公知の溶媒を用いて、-80~-150℃、好ましくは-20~-80℃の温度範囲で実施される。触媒(開始剤)の使用量は、所望する重合体の分子量によつて適宜選択することができ、单量体のモル数とアルカリ金属の原子数との比によつて決定される。

生成した重合体とアルキレンオキシドまたはアルキレンスルフライドとの反応並びにアクリル酸ハライド又はメタアクリル酸ハライドとの反応は、重合溶媒に使用される媒中に、-80~-150℃の温度で実施される。

本発明方法の(i)の反応において用いられるアルキレンオキシドの例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、ブテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、ステレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどの如き炭素原子数2~20個を有する化合物を挙げられるが、特に

発明方法に従つて(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)アクリロイルチオ基を、入してもよい。

本発明方法の他の反応に於いて用いられるアクリル酸ヘライド又はメタアクリル酸ヘライドとしては、アクリル酸クロリド、メタアクリル酸クロリド、アクリル酸プロマトイド、メタアクリル酸プロマトイド等が挙げられる。アクリル酸やメタアクリル酸では本発明の目的は達成されない。これらのアクリル酸ヘライド或いはメタアクリル酸ヘライドは、酸素又はイオウ陰イオン活性末端に対し、その一部あるいは全部を酸素又はイオウ陰イオンにするのに必要な量で充分であるが、これらの量が少ない場合には、重合体鎖末端炭素アニオンが残り、(メタ)アクリル酸ヘライドの添加反応でゲル化が起るので、アルキレンオキシド又はアルキレンスルフライドはリビング末端アニオン濃度と同量かそれ以上使用することが好ましい。場合によつては、更に大量に用いアルキレンオキシド又はアルキレンスルフライドのブロック連鎖をつくり、これに本

これらに制限されることはない。しかし、エピクロロヒドリンやエピブロムヒドリンの如きヘログン原子を含有するアルキレンオキシドを使用すると言合体の末端が一部しか酸素陰イオンを形成せず、好ましくない。また、アルキレンスルフライドの例としては、エチレンスルフライド、プロピレンスルフライド、ブタジエンモノスルフライドなど、前記アルキレンオキシドに對応する化合物が挙げられる。

これらのアルキレンオキシド又はアルキレンスルフライドは、重合体活性末端に対し、その一部あるいは全部を酸素又はイオウ陰イオンにするのに必要な量で充分であるが、これらの量が少ない場合には、重合体鎖末端炭素アニオンが残り、(メタ)アクリル酸ヘライドの添加反応でゲル化が起るので、アルキレンオキシド又はアルキレンスルフライドはリビング末端アニオン濃度と同量かそれ以上使用することが好ましい。場合によつては、更に大量に用いアルキレンオキシド又はアルキレンスルフライドのブロック連鎖をつくり、これに本

このようにして得られた重合体は、重合体鎖末端に(メタ)アクリロイルオキシ基又は(メタ)

アクリロイルチオ基を有するために、例えば弾性体、塗料、樹脂改質剤、ワニス、ラッカー、熱硬化性樹脂等広範囲な用途に使用し得るものである。

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

予め完全に脱気乾燥した後密閉を満たしたガラス製反応容器(100ml容量)に、トーヘキサン34.9及び1.5ブタジエン6.6を導入し、イソブレン二量体の二リチウム化合物(以下、ジリチオイソブレンダイマーと呼ぶ)の0.5モル/8ペンゼン溶液5mlを添加し、50℃で1時間重合反応を行つた。反応は完結し、淡黄色の粘状物を生成する。この系にエチレンオキシドの2.0重量%トーヘキサン溶液1.0mlを添加した。ポリマーの両末端の会合のために系全体は直ちにゲル状になる。この系にアクリル酸クロリドの0.5モル/8ペンゼン溶液を密閉にて6ml添加した。ゲル状物質は徐々に構成するとともに乳化し低粘度の溶液とな

る。この反応系をメタノールに投入し凝固洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は数平均分子量4800であり室温で液状であつた。又ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。この重合体の赤外スペクトル測定の結果 1740cm^{-1} にエステル結合の C=O に基づく吸収が観測された。この重合体をEODで加水分解して求めたケン化値は、21.7であり、これは予想される理論値の9.3%に当る。

実施例 2

予め完全に脱気乾燥した後密閉を満したガラス製反応容器(100ml容量)にペンゼン54.9及びイソブレン6.6を導入し、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/8ペンゼン溶液5mlを添加し、50℃で1時間重合反応を行つた。反応は完結し、淡黄色の粘状物を生成する。この系にエチレンスルフライドの2.0重量%トーヘキサン溶液1.5mlを添加した。系全体が直ちにゲル状になる。この系にメタアクリル酸クロリドの0.5モルペ

特開昭49-51388(4)

ゼン溶液を室温にて6ml添加した。ゲル状物質は徐々に構成するとともに乳化し低粘度の溶液となる。この反応系をメタノールに投入し凝固洗浄後減圧下で室温にて乾燥した。得られた重合体は数平均分子量は5,100であり、室温で液状であつた。又ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。この重合体の赤外スペクトルの測定の結果 1690cm^{-1} C=C-O結合に基づく吸収が観測された。この重合体を80日で加水分解して求めたケン化価は、1.91であり、これは予想される理論値の8.7%に当る。

実験例5

予め完全に脱気乾燥した後、窒素を満したガラス製反応容器(100ml容量)に、 α -ヘキサン34g、1,3-ブタジエン4.5g及びステレン1.5gを導入し、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/8ベンゼン溶液2mlを添加し、50℃で15時間重合反応を行つた。反応は完結し橙色の溶液になる。この系にエチレンオキシドの20重量%

α -ヘキサン溶液0.7mlを添加した。果全体が直ちにゲル状になる。この系にアクリル酸クロリドの0.5モルベンゼン溶液を室温にて4ml添加した。ゲル状物質は徐々に構成するとともに乳化し低粘度の溶液となる。この反応系をメタノールに投入し凝固洗浄後減圧下室温にて乾燥した。得られた重合体は室温で液状でありベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランに可溶である。数平均分子量は6,950であつた。この重合体の赤外スペクトルの測定の結果 1740cm^{-1} C=O-Eステル結合の吸収に基づく吸収が観測された。この重合体を80日で加水分解して求めたケン化価は1.4.9であり、これは予想される理論値の9.25%に当る。

対比例1

予め完全に脱気乾燥した後、窒素を満したガラス製反応容器(100ml容量)に、 α -ヘキサン34g及び1,3-ブタジエン6gを入れ、ジリチオイソブレンダイマーの0.5モル/8ベンゼン溶液5mlを添加し50℃で1時間重合反応を行つた。

反応は完結し淡黄色の溶液を与える。室温にてこの系にアクリル酸クロリドの0.5モル/8ベンゼン溶液を6ml添加し激しく振とうした。直ちに反応し、白色のゲルが生成し全体が一塊となり沈殿してくる。このゲル物質は通常の合成ゴムのイオウ加硫物の様であり熱ベンゼン、熱トルエン、熱テトラヒドロフランに不溶である。

特許出願人 日本ゼオン株式会社

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-329720

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl.⁵

C 08 F 8/24

識別記号

MGW

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-122856

(22)出願日 平成5年(1993)5月25日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 伊藤 康志

和歌山市西浜1130

(72)発明者 中村 元一

和歌山市湊1-1

(72)発明者 綱屋 敏之

和歌山市弘西674-71

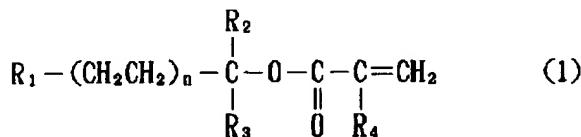
(74)代理人 弁理士 古谷 韶 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法

(57)【要約】

【構成】 炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させ、これに所定のカルボニル化合物を反応させ、又は酸素酸化させ、さらに(メタ)アクリル酸ハライドを反応させることにより、次式で表されるポリエチレンマクロモノマーを得る。

【化1】



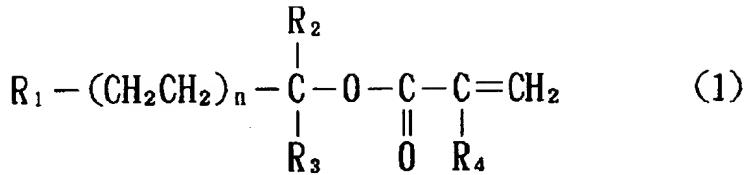
(式中、R₁は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、R₂、R₃は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、R₄は水素又はメチル基、nは10～1000の整数であり、R₁～R₄は同一でも異なっていても良い。)

【効果】 (メタ)アクリロイル基を末端に有する新規なポリエチレンマクロモノマーを高収率かつ高純度で得

ることができる。これは他の様々なビニルモノマーと共に重合して、ポリマープレンド用相溶化剤、表面改質剤等に好適な樹形グラフトポリマーを合成するのに用いることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式(1)で表される、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマー。



(式中、R₁は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、R₂、R₃は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、R₄は水素又はメチル基、nは10～1000の整数であり、R₁～R₄は同一でも異なっていても良い。)

【請求項2】 1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、及び

【化2】



(式中、R₂及びR₃は独立に水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素である。)

3) アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる段階とからなる、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

【請求項3】 1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 酸素酸化を行う段階、及び

3) アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる段階とからなる、末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、(メタ)アクリロイル基、即ちアクリロイル基又はメタクリロイル基を分子末端に有するポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンはコスト的、機械的等の特性に優れ、様々な樹脂製品の原料として最も幅広く用いられている。このようにポリエチレンが成形材料として広く用いられている理由としては、ポリエチレンが化学的に安定であることが挙げられる。

* ロモノマー。

【化1】

※ 【0003】 しかしながらこの化学的安定性は、成形時および製品の物性に関しては長所であるのに対して、高い機能を必要とされる際に化学的に変性を施そうとする試みに対しては妨げとなっている。この欠点を補い、ポリエチレンに機能性をもたせる方法として、例えば、高圧法により酢酸ビニル、メタクリル酸エステル等の極性モノマーと共に重合する方法、或いは既存のポリエチレンに対し、過酸化物の存在下に無水マレイン酸等の極性モノマーをグラフト重合する方法等が知られている。しかしながら、高圧共重合法によっては低密度ポリエチレンの変性体しか得られず、またグラフト重合法ではホモポリマーが副生したり変性量の制御が困難であるなど、構造を自在に制御した変性ポリエチレンを得ることは一般に困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、構造の制御されたグラフトポリマーの製造法として、Milkovichらによって用いられたマクロモノマー法がある (R. Milkovich, ACS Symp. Ser., 166, 41 (1981))。マクロモノマーは末端に重合可能基を持つたポリマー或いはオリゴマーであり、様々なビニルモノマーと共に重合することによって、いわゆる樹形のグラフトポリマーを合成することができる。このグラフトポリマーは高分子材料の表面改質剤、或いは他の高分子との複合化の際の相溶化剤として用いることができる。

【0005】 しかしながら、ポリエチレンマクロモノマーに関する報告は無く、汎用性の高いポリエチレン改質のためのマクロモノマーが必要とされている。

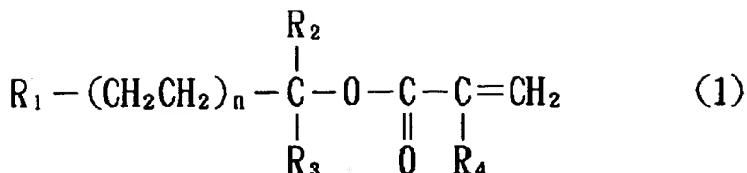
【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実状において本発明者らは、ポリエチレンマクロモノマーを開発すべく鋭意検討の結果、リビングポリエチレンを特定のカルボニル化合物と反応させ、或いは酸素酸化により合成したポリエチレンアルコキシドに、アクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドを反応させる方法を見出し、表記の新規化合物を得ることに成功したものである。

【0007】 即ち本発明は、以下に示す新規なポリエチレンマクロモノマーおよびその製造法を提供する。

1. 次式(1)で表される、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマー。

【化3】



【0009】(式中、R₁は炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基、R₂、R₃は水素又は炭素数1～18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基、R₄は水素又はメチル基、nは10～1000の整数であり、R₁～R₄は同一でも異なっていても良い。)

2. 以下の工程からなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 次式(2)で示されるカルボニル化合物を反応させる段階、及び

【0010】

【化4】



【0011】(式中、R₂及びR₃は独立に水素又は炭素数1から18の脂肪族若しくは芳香族炭化水素である。)

3) (メタ)アクリル酸ハライドを反応させる段階。

【0012】3. 以下の工程からなる、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法。

1) 炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビング重合させる段階と、

2) 酸素酸化を行う段階、及び

3) (メタ)アクリル酸ハライドを反応させる段階。

【0013】以下に本発明をさらに詳しく説明する。本発明による、末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、アクリロイル基又はメタクリロイル基の結合する炭素に一つまたは二つの炭化水素置換基を有する。かかる炭化水素置換基としては炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基が含まれる。18より多い炭素数のものを用いることも原理的には可能であるが、原料の入手性、生成するポリエチレンの物性、反応性等を考慮すれば実用的ではない。

【0014】脂肪族炭化水素置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、C₆～C₁₈の直鎖または分岐の飽

* 和炭化水素基、脂環式炭化水素基等が挙げられる。なお特殊な場合として、二つの置換基が共有結合で結ばれ、

10 (メタ)アクリロイル基と結合する炭素原子を含む炭化水素環が形成されているものも本発明の範囲にある。かかる炭化水素環の具体例としては、シクロペタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

【0015】芳香族炭化水素置換基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0016】例えば立体的に嵩高い置換基は反応性を低下させる傾向があり、これらの置換基はポリエチレンマクロモノマーの重合反応性に影響を与える。

20 【0017】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、反対側の末端に炭素数1から6の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基を有する。即ちメチル基、エチル基、n-ブチル基などであり、短鎖分岐の具体例としては、2-メチル基、3-メチル基、2,2-ジメチル基等が挙げられる。これらの末端の分岐鎖は、生成ポリエチレンの物性に対し、その重合度が低い場合には融点を低下させるなどの変化を発現するが、重合度が高い場合は何等影響を及ぼさない。

【0018】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーは、エチレン繰り返し単位として10～1000の範囲の重合度を有する混合物である。その重合度分布に特に制限はないが、通常は1.05～5程度である。重合度が概ね300以下の場合は生成ポリエチレンマクロモノマーはワックス様の、それ以上ではプラスチックス様の外観および物性を示す。

【0019】次に、本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法について説明する。まず第一段階として、炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム／3級ジアミンによるエチレンのリビング重合を行う。

【0020】ポリエチレンのリビング重合においては、非極性の脂肪族炭化水素溶媒が用いられる。かかる溶媒の具体例としては、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペタン等が挙げられる。好ましくはシクロヘキサンである。

【0021】炭素数1から6の直鎖または分岐のアルキルリチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム等が用いられる。ここで用いるリチウ

ム化合物の有機基が、生成するポリエチレンの一方の末端に導入されることになる。

【0022】3級ジアミンとしては、二つの窒素間の原子数が2ないし3個のものが好適に用いられる。かかるジアミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スペルテイン等が挙げられる。

【0023】これらの3級ジアミンは通常、アルキルリチウムに対して0.1～10当量用いられる。3級ジアミンの使用量が0.1当量より少ないと重合が遅く、また有機基導入反応の収率が低くなり、10当量より多いとリビング末端が失活してしまうものが多くなる。

【0024】上記のアルキルリチウム化合物および3級ジアミンを含む炭化水素溶液にエチレンを導入することで、エチレンのリビング重合が進行する。エチレンの導入圧力に特に制限はないが、 $1\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ が適当である。 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ より低い場合には重合反応が遅すぎて、経済的ではない。他方、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ を越える高圧においては重合が速すぎて、反応の制御が困難となる。

【0025】重合は $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で好適に行われる。望ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ である。反応温度が 0°C より低いと重合反応が遅くなり過ぎ、また生成するポリエチレンが沈殿しやすくなるため好ましくない。他方、反応温度が 100°C を越えるとリビング末端が失活しやすくなるため好ましくない。

【0026】重合時間は、重合温度、3級ジアミン濃度、エチレン導入圧力等によって異なるが、一般に0.1時間から24時間程度である。重合時間を変化させることにより、生成するポリエチレンの分子量を制御することができる。リビング末端の失活を防ぐ点から、重合熱を除去できる限り、重合時間はなるべく短時間であることが好ましい。

【0027】第二段階として、上記方法により生成したリビング末端にカルボニル化合物を反応させる。カルボニル化合物としては特定のアルデヒド、ケトンが用いられ、目的とする末端構造に応じて適宜使い分けられる。アルデヒドを用いる場合は1級又は2級の、ケトンを用いる場合は3級のリチウムアルコキシドが導入されることになる。かかるアルデヒド、ケトンとしては、炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基を有するものが用いられる。

【0028】通常、アルキルリチウムのカルボニル化合物への求核付加反応は α 水素の引き抜き反応と競合するため、ある程度の割合で末端官能基を持たないポリエチレンを副生する。カルボニル基に隣接したメチル基を有するケトン類を用いる場合、反応条件にもよるが、末端導入反応率は50～70%程度に留まる。かかるケトン類の具体例としては、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、アセトフェノン

等が挙げられる。カルボニル基に隣接した基がメチル基以外でかつ α 水素を有するケトンにおいては引き抜き反応が遅くなるため、有機基の導入率は向上し、70～90%に達する。かかるケトンの具体例としては、3-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサン等が挙げられる。一方、ケトンよりも立体障害の少ないアルデヒド類においては、 α 水素があつてもほぼ定量的に目的の水酸基等含有ポリエチレンを得ることができる。かかるアルデヒドの具体例としては、プロパナール、ブタナール、ペントナール、ヘキサナール等が挙げられる。 α 水素を持たないカルボニル化合物においては、ほぼ定量的に有機基が導入される。かかるカルボニル化合物の具体例としては、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、ベンゾフェノン等が挙げられる。これらのカルボニル化合物及びアルデヒド類においては、90%を越える導入率を得ることが可能である。

【0029】カルボニル化合物の量に特に制限はないが、極めて定量的な反応であるから、リビング末端に対し等モル量ないし1.2倍の過剰モル量程度で十分である。過剰のカルボニル化合物の使用は、カニツツアロ反応、アルドール縮合等の副反応を生ずるので好ましくない。

【0030】カルボニル化合物とリビングポリエチレンとの反応は均一系においては室温でもほぼ1分以内に完結する。しかしながら、ポリエチレンの分子量が高く沈殿を生成している場合には、数分～数時間の反応が必要となる。反応温度に特に制限はないが、通常 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ で行われる。一般には、重合に用いた温度と同一の温度において行われる。カルボニル化合物の添加方法については特に限定しないが、発熱を伴うことから微量ずつ加えるか、重合に用いられる炭化水素溶媒で希釈してから加えることが望ましい。

【0031】本発明の末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリエチレンマクロモノマーの製造法においては、第二段階として、上記の如きカルボニル化合物との反応に代えて、リビング末端の酸素酸化を行うことも可能である。具体的には所定の分子量に達したリビングポリエチレンを含む反応器内のエチレンガスを除去した後、酸素を導入することで達成される。反応条件によつては、窒素、アルゴン等の不活性ガスで適当な濃度に希釈された酸素を用いて、反応速度を調節することが望ましい。一般にはこの酸素酸化は、乾燥空気を導入することにより達成される。酸素(混合)ガスの導入速度および圧力は、反応速度が制御できる範囲であれば特に制限されない。過酸化物の生成を防ぐためには、微量ずつ導入することが好ましい。酸素酸化反応を行う際の温度についても特に制限はないが、通常 $-78^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-30^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ である。

【0032】第二段階までで生成したポリエチレンは、

分子末端にリチウムアルコキシドを有しているが、次に第三段階として、上記の方法で得られたポリエチレンの分子末端に（メタ）アクリル酸ハライド即ちアクリル酸又はメタクリル酸を反応させる。加える（メタ）アクリル酸ハライドの量に特に制限はないが、アルコキシド末端に対して1から1.2倍モル当量程度でよい。この反応は、カルボニル化合物とアルキルリチウムとの反応に比べると遅いものの、室温以上でほぼ数分以内に完結する。しかしながら、アルコキシドの分子量が非常に大きくなつた場合には、数時間～数日の反応を必要とする。反応温度に特に制限はないが、通常は0℃～100℃、好ましくは20℃～80℃で行われる。一般には前反応で用いた温度と同一か、やや高温で行われる。

【0033】

【発明の効果】本発明により、（メタ）アクリロイル基を末端に有する新規なポリエチレンマクロモノマーを高収率かつ高純度で得ることができる。本発明で得られるポリエチレンマクロモノマーは、ほとんど全ての分子末端に一つずつ（メタ）アクリロイル基を有することから、他の様々なビニルモノマーと共に重合することにより、樹形グラフトポリマーを合成することができる。また、このグラフトポリマーは、ポリマーブレンド用相溶化剤、表面改質剤等に好適に用いられる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

実施例1

窒素置換した1リットルのオートクレーブ中に、乾燥シクロヘキサン400ml、テトラメチルエチレンジアミン3ml、n-ブチルリチウム（1.6mol/リットル）12.5mlを仕込み、30℃にてエチレンガスを2kg/cm²の圧力で導入した。30分重合を行った後、エチレンガス*

*を除去して窒素置換し、そこへベンズアルデヒド2.2mlを滴下した。30℃にて5分間反応させた後、メタクリル酸クロリド2.2mlを滴下した。30℃にて15分間反応させた後、オートクレーブをあけ、内容物を2リットルのメタノール中に投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過にて生成した固体を集め、50℃のオープンで真空下に24時間乾燥し、白色固体を得た。生成物の収量は13.0g、Waters社製の装置を用いたGPC分析（オルトジクロルベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで較正）の結果、生成物の数平均分子量は730であった。

【0035】¹H-NMR分析（Bruker社製、200MHz、テトラクロロエチレン、80℃。ロック溶媒としてDMSO-d₆を二重管で用い、外部標準としてTMSを用いた。）の結果、0.8ppm（トリプレット）に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基、2.0ppm（ダブルダブレット）にメタクリロイル基のメチル、5.5および6.2ppmにメタクリロイル基のビニル、5.8ppm（トリプレット）にベンジル位20メチル、7.2ppm付近にフェニル基のシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、末端メタクリロイル基導入率は87%であることがわかった。

【0036】実施例2

実施例1と同様の方法でエチレンの重合を行った後、エチレンガスを除去し、乾燥空気で置換した。30℃にて10分間酸化反応を行った後、メタクリル酸クロリド2.2mlを添加し、15分間反応させた。実施例1と同様に後処理を行い、白色固体12.8gを得た。数平均分子量は670（実施例1と同様のGPC）、末端メタクリロイル基導入率は80%（実施例1と同様の¹H-NMR）であった。